

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/044071 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 183/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012697

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2003 (13.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 839.5 14. November 2002 (14.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HANSGROHE AG [DE/DE]; Auestrasse 5-9, 77761
Schiltach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FATH, Andreas
[DE/DE]; Dorfstrasse 7, 77756 Hausach (DE).

(74) Anwalt: RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER &
PARTNER; Kronenstrasse 30, 70174 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING METHOD

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating objects, particularly plumbing fixtures, having metallic surfaces. According to the method, at least one organosilane is applied during the so-called sol-gel process after an optionally provided pretreatment step that serves to activate the metallic surfaces, and the coating obtained thereby is transformed into a polysiloxane coating. This transformation of the coating into a polysiloxane coating preferably ensues by a thermal treatment effected at temperatures of < 100 °C, preferably < 70° C.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere Sanitärgegenständen, mit metallischen Oberflächen wird nach einem gegebenenfalls vorgesehenen Vorbehandlungsschritt zur Aktivierung der metallischen Oberflächen mindestens ein Organosilan im sogenannten Sol-Gel-Verfahren aufgebracht und die so erhaltene Beschichtung in eine Polysiloxan-Beschichtung überführt. Diese Überführung der Beschichtung in eine Polysiloxan-Beschichtung erfolgt vorzugsweise durch thermische Behandlung bei Temperaturen < 100 °C, vorzugsweise < 70° C.

Beschreibung

5

Beschichtungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere von Sanitärgegenständen wie Sanitärarmaturen, mit mindestens teilweise metallischen Oberflächen sowie die mit diesem Verfahren herstellbaren Gegenstände.

Bereits seit langem werden die unterschiedlichsten Gegenstände aus den verschiedensten Gründen mit anorganischen oder organischen Stoffen beschichtet. Grund für diese Beschichtungen sind zum einen funktionelle Anforderungen, z. B. der Korrosionsschutz, oder zum anderen dekorative Anforderungen, z. B. das optische Erscheinungsbild. Meist werden Gegenstände sowohl aus funktionellen als auch aus dekorativen Gründen beschichtet.

Für die verschiedenen Anwendungsfälle sind sowohl organische Beschichtungssysteme (organische Polymere) als auch anorganische Beschichtungssysteme (Metalle, Keramik, Glas) verbreitet. In vielen Fällen, insbesondere bei der Verwendung anorganischer Beschichtungssysteme, scheitert der Einsatz entsprechender Beschichtungswerkstoffe jedoch daran, daß kein Beschichtungsverfahren existiert, das industriell angewendet werden kann. Eine gewisse Abhilfe hat hier das sogenannte Sol-Gel-Verfahren gebracht, das sich in der Literatur auch unter dem Stichwort „Sol-Gel-Beschichtungen“ widerspiegelt.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

- Beim Sol-Gel-Verfahren werden als Ausgangsmaterialien hydrolysierbare anorganische Verbindungen eingesetzt. Besonders verbreitet sind hier Alkoxide von Titan, Aluminium, Zirkonium und Silizium. Diese Verbindungen werden in einem ersten Reaktionsschritt hydrolysiert (Umsetzung mit Wasser in Gegenwart von Katalysatoren). Diese Hydrolyse führt zu einem reaktiven Zwischenprodukt, dem sogenannten Sol. In diesem Sol liegen die hydrolysierten Verbindungen als kolloidale Teilchen vor. Das Sol kann dann als Beschichtungssystem dienen.
- Anschließend wird das Sol in einem zweiten Reaktionsschritt, einer Kondensationsreaktion, zu polymeren Verbindungen umgesetzt. Hierbei bildet sich durch Gelierung das sogenannte Gel aus. Die Kondensationsreaktion erfolgt üblicherweise durch Anwendung höherer Temperaturen (beispielsweise $> 140^{\circ}\text{C}$), so daß dieser Schritt dem sogenannten Einbrennen bei konventionellen Lacken vergleichbar ist.
- Ist die Kondensationsreaktion abgeschlossen, so liegen üblicherweise anorganische oxidische Polymerstrukturen vor. Es ist auch möglich, durch Zugabe organischer Komponenten das Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Hybridpolymere zu nutzen.
- Während die Grundlagen des Sol-Gel-Verfahrens wissenschaftlich vergleichsweise gut untersucht sind, bereitet die technische Umsetzung in vielen Fällen immer noch Schwierigkeiten. Dies betrifft insbesondere die Beschichtung von Gegenständen, die sowohl in funktioneller Hinsicht als auch in dekorativer Hinsicht besonders hohe Anforderungen stellen.
- Dies sind beispielsweise Sanitärgegenstände, die in Bad und Küche Verwendung finden, insbesondere die sogenannten Sanitärarmaturen. Armaturen, und Sanitärgegenstände allgemein, müssen in hohem Maße korrosionsbeständig sein, leicht zu reinigen sein, kratzbeständig sein, um nur einige der technischen Anforderungen zu nennen. Gleichzeitig müssen die Sanitärgegenstände den dekorativen Ansprüchen genügen, d. h. es müssen beispielsweise glänzende oder matte Oberflächen auch mit aufgetragener Beschichtung realisierbar sein. Dabei ist zu berücksichtigen,

- sichtigen, daß die Grundkörper von Sanitärgegenständen, insbesondere Sanitärarmaturen, aus unterschiedlichen Materialien bestehen können, beispielsweise Messing oder Kunststoff, die wiederum in unterschiedlichen Randbedingungen für ein Beschichtungsverfahren resultieren. Insbesondere die Verwendung von Kunststoffgrundkörpern, beispielsweise aus ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) stellt hier besondere Anforderungen, da solche Kunststoffe gegenüber höheren Temperaturen, beispielsweise $> 100^{\circ}\text{C}$, nicht beständig sind.
- 10 Dementsprechend stellt sich die Erfindung die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere Sanitärgegenständen wie Sanitärarmaturen, mit mindestens teilweise metallischen Oberflächen zur Verfügung zu stellen. Dieses Verfahren soll universell anwendbar sein, d. h. es soll zuverlässig durchführbar sein, unabhängig davon, auf welchem Material sich die metallischen Oberflächen befinden. Insbesondere soll das Verfahren jedoch zur Beschichtung von Gegenständen geeignet sein, bei dem sich die metallischen Oberflächen auf einem Grundkörper aus Kunststoff, insbesondere einem bei höheren Temperaturen ($> 100^{\circ}\text{C}$) nicht wärmebeständigen Kunststoff befinden. Auf diese Weise sollen durch die Erfindung neuartige beschichtete Gegenstände bereitgestellt werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das eingangs genannte Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch den beschichteten Gegenstand mit den Merkmalen des Anspruchs 18 oder des Anspruchs 19. Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens bzw. des Gegenstands sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 17 sowie 20 bis 25 dargestellt. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

30

Erfindungsgemäß wird bei dem eingangs genannten Verfahren gegebenenfalls mindestens ein Vorbehandlungsschritt zur Aktivierung der

metallischen Oberflächen durchgeführt. Dann wird auf die metallischen Oberflächen im sogenannten Sol-Gel-Verfahren mindestens ein Organosilan aufgebracht, und die so erhaltene Beschichtung wird in eine Polysiloxan-Beschichtung überführt. Dieses Überführen erfolgt nach der

5 Erfindung vorzugsweise durch thermische Behandlung bei Temperaturen $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Insbesondere werden dabei Temperaturen $< 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ angewandt, damit thermische Verformungen eines möglicherweise verwendeten temperaturempfindlichen Materials für einen Grundkörper (z. B. eines Kunststoffs) zuverlässig ausgeschlossen werden. Die

10 Zeitdauer der thermischen Behandlung beträgt vorzugsweise 15 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 1 Stunde.

Die Dicke der aus dem Verfahren endgültig resultierenden Polysiloxan-Beschichtung ist gegenüber herkömmlichen Beschichtungen ver-

15 gleichsweise gering und beträgt vorzugsweise $< 5\text{ }\mu\text{m}$. Insbesondere ist die Schichtdicke $< 1\text{ }\mu\text{m}$. Da das bei der Erfindung aufgebrachte Organosilan im Sol in Form kolloidaler Teilchen mit Größen im Nanometer-Bereich vorliegt und die Schichtdicke der Polysiloxan-Beschichtung im Nanometer-Bereich liegt, kann man bei der erfindungsgemäß aufge-

20 brachten Beschichtung im weiteren Sinne von einer Nanomerbeschichtung sprechen.

Es ist bei der Erfindung weiter bevorzugt, wenn eine Mischung aus mehreren Organosilanen auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird.

25 Dabei handelt es sich vorzugsweise um eine aus zwei Organosilanen bestehende Mischung. Vorzugsweise sind in solchen Organosilan-Mischungen keine separaten organischen Komponenten enthalten, die zu einem parallelen Aufbau organischer Ketten führen könnten. Im Sinne der einleitenden Ausführungen bedeutet dies, daß das bei diesen be-

30 vorzugten Ausführungsformen resultierende Polysiloxan einen weitgehend anorganischen Charakter besitzt.

Erfindungsgemäß wird das Organosilan oder die Organosilan-Mischung vorzugsweise als kolloidale wäßrige Lösung eingesetzt. Der Festkörperanteil solcher Lösungen liegt vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%. Die Verwendung solcher wäßriger kolloidaler Lösungen resultiert in einer umweltfreundlichen Verfahrensführung bzw. in umweltfreundlichen Beschichtungen.

- Grundsätzlich können nach der Erfindung die unterschiedlichsten Organosilane eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz von insbesondere modifizierten Fluoralkylsilanen. Diese können in wäßriger Lösung bereitgestellt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei einem solchen Silan um 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl-triethoxysilan oder um 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl-triethoxysilan.
- 15 Genauso ist es bevorzugt, wenn als Organosilan ein (Poly-)Alkoxysilylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan, eingesetzt wird.

Unter Zugrundelegung der oben hervorgehobenen Silane ist erfindungsgemäß der Einsatz von Organosilan-Mischungen aus einem modifizierten Fluoralkylsilan, vorzugsweise aus 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl-triethoxysilan oder aus 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl-triethoxysilan mit einem (Poly-)Alkoxysilylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan, bevorzugt.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist, wie bereits erläutert, dann besonders vorteilhaft durchführbar, wenn sich die metallischen Oberflächen auf einem Kunststoffgrundkörper befinden. Bei dem entsprechenden Kunststoff kann es sich um einen solchen handeln, der gegenüber höheren Temperaturen, insbesondere gegenüber Temperaturen > 100 °C, nicht beständig ist. Insbesondere ist hier als Kunststoff ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) zu nennen. Nur der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Erfindung selbstverständlich auch Ausführungen

umfaßt, bei denen der Kunststoff, der die metallischen Oberflächen trägt, selbst wiederum auf ein anderes Material aufgebracht ist, beispielsweise in Form einer Beschichtung vorliegt.

- 5 Bei einer zweiten Gruppe von bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung befinden sich die metallischen Oberflächen auf einem Grundkörper aus Edelstahl, Aluminium, Zink(druckguß) oder Messing oder werden von diesen Materialien direkt gebildet. Auch hier können diese Materialien selbst wiederum auf einem weiteren Untergrund ausgebildet
10 sein.

Grundsätzlich kann es sich erfindungsgemäß bei den metallischen Oberflächen um die Oberflächen beliebiger Metalle oder Metallegierungen handeln. Dabei kann der zu beschichtende Gegenstand aus dem entsprechenden Metall oder der entsprechenden Metallegierung selbst gefertigt sein. Bevorzugt sind darüber hinaus die Fälle, bei denen ein
15 Grundkörper, beispielsweise aus Kunststoff, mit dem entsprechenden Metall oder der entsprechenden Metallegierung beschichtet ist. In solchen Fällen muß diese Beschichtung nicht auf allen Oberflächen des Grundkörpers vorhanden sein. Es reicht aus, wenn diese Oberflächen
20 mindestens teilweise mit dem entsprechenden Metall oder der entsprechenden Metallegierung beschichtet sind. Diese Metallschicht oder Legierungsschicht kann auf den Grundkörper dabei durch beliebige physikalische, chemische oder elektrochemische Prozesse aufgebracht werden.
25

In diesem Zusammenhang ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn es sich bei den metallischen Oberflächen um solche aus Nickel, Nickel-Wolfram, Palladium-Nickel, Chrom, Aluminium oder
30 Stahl handelt. Im Falle von Stahl bestehen diese Oberflächen vorzugsweise aus Edelstahl. Alle diese metallischen Werkstoffe werden insbesondere in der Sanitärbranche häufig verwendet, sei es als metallischer

- Grundkörper (Stahl, Edelstahl, z. B. Edelstahl gebürstet, Aluminium) oder als metallische Beschichtung (Nickel, z. B. Nickelmatt, Nickel-Wolfram, Palladium-Nickel, Chrom) auf einem anderen Grundmaterial. Unter solchen Beschichtungen, insbesondere Nickelbeschichtungen,
- 5 kann sich, vorzugsweise auf einem Kunststoffgrundkörper, eine Kupferschicht befinden. Auf diesen Materialien, insbesondere auf metallischen Oberflächen aus Chrom, können sich vorzugsweise weitere anorganische, beispielsweise durch PVD-Verfahren abgeschiedene Schichten, insbesondere aus Nitriden (wie TiN, ZrN oder ZrCN) befinden.
- 10 Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt sind Verfahren, bei denen es sich bei den metallischen Oberflächen um solche aus Kupfer oder aus einem Edelmetall bzw. allen deren Legierungen handelt. Von den Edelmetallen sind hier insbesondere Silber oder Gold sowie deren Legierungen zu
- 15 nennen. Gerade auch Silber und Gold können als metallische Oberflächen in der Sanitärbranche für besonders hochwertige Produkte Verwendung finden.
- Insbesondere in den Fällen, bei denen metallische Oberflächen aus
- 20 Kupfer oder aus einem Edelmetall (vorzugsweise Silber oder Gold) beschichtet werden, ist erfindungsgemäß eine besondere Verfahrensführung von Vorteil. Dabei wird vor dem Aufbringen des Organosilans auf die metallischen Oberflächen ein sogenannter Primer auf diese metallischen Oberflächen aufgebracht. Dieser Primer dient zur Verbesserung
- 25 der Haftung des Organosilans an der metallischen Oberfläche. Dieser zusätzliche Verfahrensschritt ist insbesondere in den Fällen angebracht, in denen die metallischen Oberflächen frisch (vorzugsweise elektrochemisch) abgeschieden werden, bevor das Organosilan aufgebracht wird. Hier sind insbesondere elektrochemisch abgeschiedene Schichten aus
- 30 Kupfer, Gold oder Silber zu nennen.

Bei dem erwähnten Primer handelt es sich vorzugsweise um ein langkettiges, ω -funktionalisiertes Mercaptan. Dieses wird insbesondere in alkoholischer, vorzugsweise ethanolischer Lösung eingesetzt. Derartige Mercaptane lassen sich durch die Formel

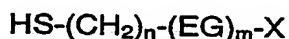
5



darstellen. Wie aus der Formel hervorgeht, befindet sich in ω -Position zur Mercapto-Gruppe eine weitere funktionelle Gruppe, wobei es sich bei X um eine Hydroxyl-, Carboxyl-, Formyl-, Acetyl-, Vinyl-, Amino-, Chinyl-, Hydrochinyl-, Triethylenglycyl- oder Amido-Gruppe handeln kann. Bevorzugt sind Mercaptane, bei denen die funktionelle Gruppe X die Hydroxylgruppe ist.

- 10
15 Das in der obigen Formel dargestellte Gerüst der aliphatischen Kette zwischen Mercaptogruppe und funktioneller Gruppe X kann erfindungsgemäß auch durch Ethylenglycoleinheiten verlängert oder modifiziert sein. Die entsprechenden Verbindungen lassen sich durch die folgende Formel darstellen:

20



mit EG als Symbol für die Ethylenglycoleinheit.

- 25 Als bevorzugte Primer im Sinne der obigen Ausführungen sind hervorzuheben:

-11-Mercapto-1-undecanol ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$) und
-1-Mercaptoundec-11-yl)tetra(ethylenglycol) ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{EG})_4-\text{OH}$).

- 30 Eine weitere Erläuterung des Einsatzes der genannten Primer beim erfindungsgemäßen Verfahren kann den noch folgenden Beispielen entnommen werden.

Wie bereits angesprochen kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aktivierung der metallischen Oberflächen vor Durchführung des Sol-Gel-Verfahrens mindestens ein Vorbehandlungsschritt durchgeführt werden. Die dabei benutzten chemischen und/oder physikalischen Methoden sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Es handelt sich dabei beispielsweise um geeignete Entfettungsschritte, die unter den Stichworten anodische Entfettung, kathodische Entfettung, Heißentfettung, Ultraschallentfettung und dergleichen bekannt sind. Als Lösungsmittel finden dabei beispielsweise Trichlorethylen (Tri) oder Tetrachlorethylen (Perchloroethylen, Per) Verwendung. Diese Methoden können für die unterschiedlichen Metalloberflächen (auch in Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Grundkörper) angewendet und modifiziert werden. In besonderen Fällen, beispielsweise bei Mattchromuntergründen, können auch spezielle Vorreinigungs-/Aktivierungsschritte angebracht sein, wie beispielsweise eine anodische Oxidation in verdünnter Phosphorsäure.

Bei den bisher angesprochenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man eine im wesentlichen farblose Polysiloxan-Beschichtung auf der metallischen Oberfläche. Dies bedeutet, daß der beschichtete Gegenstand, insbesondere die Sanitärarmatur im optischen Erscheinungsbild mit dem unbeschichteten Gegenstand übereinstimmt. Es ist erfindungsgemäß jedoch auch möglich, das Verfahren so abzuwandeln, daß farbige Beschichtungen entstehen. Dementsprechend können geeignete Farbstoffe oder Pigmente in das Organosilan bzw. die Organosilan-Mischung eingemischt werden. Dadurch werden die Farbstoffe/Pigmente in die Polysiloxan-Beschichtung eingebaut. Dies resultiert in einer transluzenten und lichtechten Beschichtung unter Beibehaltung des insgesamt metallischen Charakters des beschichteten Gegenstandes. Als geeignete Farbstoffe sind in diesem Zusammenhang die Triphenylmethanfarbstoffe zu nennen. Auch eine Einfärbung mit an-

organischen Farbpigmenten wie Chromaten, Permanganaten und Cyanoferaten ist möglich.

Erfindungsgemäß kann das Organosilan in verschiedener Weise auf die
5 metallischen Oberflächen aufgebracht werden. Hier sind als Stichworte
Tauchen, Fluten, Schleudern zu nennen. Es ist erfindungsgemäß bevor-
zugt, wenn das Organosilan oder die Organosilan-Mischung auf die me-
tallischen Oberflächen aufgesprüht wird. Dabei kann die Öffnung der
10 Sprühdüse erfindungsgemäß sehr klein gehalten werden mit Querschnit-
ten unter 0,7 mm. Als sogenannter Sprühvordruck können Werte zwi-
schen 1 bar und 10 bar, vorzugsweise von ca. 2 bar bis ca. 5 bar,
verwendet werden.

Wie bereits beschrieben, umfaßt die Erfindung die beschichteten Ge-
15 genstände, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar
sind. Vorzugsweise handelt es sich hier um jede Art von Sanitärgegens-
tänden, wie sie in Bad und Küche funktionell oder dekorativ Verwendung
finden. Insbesondere sind hier die sogenannten Sanitärarmaturen zu
nennen.

20

Die erfindungsgemäßen beschichteten Gegenstände sind vorzugsweise
aus einem Messinggrundkörper oder einem Kunststoffgrundkörper, min-
destens einer und vorzugsweise genau einer sich auf dem Grundkörper
befindenden Metallschicht und einer sich auf der Metallschicht befinden-
25 den Polysiloxan-Beschichtung aufgebaut. Die Metallschicht besteht da-
bei vorzugsweise aus Nickel, Palladium-Nickel (PdNi), Nickel-Wolfram
(NiW) oder Chrom. Findet ein Kunststoffgrundkörper Verwendung, so
besteht dieser vorzugsweise aus ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-
Copolymer). Auf die obigen Ausführungen zum erfindungsgemäßen Ver-
30 fahren wird diesbezüglich ausdrücklich Bezug genommen.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäß beschichtete Gegenstände, die aus einem metallischen Grundkörper aus Messing, Edelstahl, Aluminium und Zink (Druckguß) oder einem Kunststoffgrundkörper, mindestens einer und vorzugsweise genau einer sich auf dem Grundkörper befindenden Metallschicht, einer sich auf dieser Metallschicht befindenden Schicht aus Silber oder Gold, einer sich auf der Silber- oder Goldschicht befindenden Primer-Schicht befindenden und einer sich auf der Primer-Schicht Polysiloxan-Beschichtung aufgebaut sind. Auch hier sind für die besagte Metallschicht insbesondere Nickel, Palladium-Nickel, Nickel-Wolfram und Chrom als Metalle zu nennen. Im Falle des Einsatzes eines Kunststoffgrundkörpers ist ebenfalls ein solcher aus ABS bevorzugt. Die Primer-Schicht besteht vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten Mercaptan. Diesbezüglich wird auf die obigen Ausführungen zum erfindungsgemäßen Verfahren Bezug genommen.

In Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen sollen im folgenden noch die folgenden erfindungsgemäßen beschichteten Gegenstände hervorgehoben werden. Dabei handelt es sich um beschichtete Gegenstände mit dem folgenden Aufbau/Schichtaufbau:

1. Gegenstand mit

- einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
- einer sich auf dem Kunststoffgrundkörper befindenden Nickelschicht, und

- einer sich auf der Nickelschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

2. Gegenstand mit

- einem Messinggrundkörper,
- einer sich auf dem Messinggrundkörper befindenden Nickelschicht, und

- einer sich auf der Nickelschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

3. Gegenstand mit

- 5
- einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - einer sich auf dem Kunststoffgrundkörper befindenden Nickelschicht,
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Silberschicht,
 - einer sich auf der Silberschicht befindenden Primer-Schicht, vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und
 - 10 - einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

- 15 Vorzugsweise kann sich auf dem Kunststoffgrundkörper unter der Nickelschicht eine Kupferschicht befinden.

4. Gegenstand mit

- 20
- einem Messinggrundkörper,
 - einer sich auf dem Messinggrundkörper befindenden Nickelschicht,
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Silberschicht,
 - einer sich auf der Silberschicht befindenden Primer-Schicht, vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten
 - 25 Mercaptan, und
 - einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

Bei allen beschriebenen Gegenständen weist die Polysiloxan-

30 Beschichtung erfindungsgemäß eine Schichtdicke auf, die im Vergleich mit üblichen Beschichtungen gering ist. Vorzugsweise beträgt die Schichtdicke $< 5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 1 \mu\text{m}$.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die daraus resultierenden beschichteten Gegenstände weisen eine ganze Reihe von Vorteilen auf. Die erhaltenen Polysiloxan-Schichten haben eine hohe Transparenz und
5 eine geringe Reflektivität. Die Polysiloxan-Oberflächen sind leicht zu reinigen und besitzen einen guten Abperleffekt für Wasser. Sie sind kratzbeständig und UV-beständig. Auch die Korrosionsbeständigkeit ist sehr gut. Sofern die Beschichtungen auf eine metallische Oberfläche aus Silber und/oder Gold aufgebracht werden, wird diesen Metallen ein wirk-
10 samer Anlaufschutz verliehen. Alle diese Eigenschaften machen das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erhaltenen Gegenstände in besonderer Weise für den Einsatz im Sanitärbereich geeignet. Die eingangs genannten hohen Anforderungen, die in diesem Bereich gestellt werden, können zuverlässig erfüllt werden.

15

Schließlich umfaßt die Erfindung noch eine Zusammensetzung zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere Sanitärgegenständen, wie sie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann. Diese Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß es sich um
20 eine Organosilan-Mischung aus mindestens einem insbesondere modifizierten Fluoralkylsilan, vorzugsweise aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilan oder aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilan, und einem (Poly-)Alkoxysilylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan handelt. Bei der Zusammensetzung handelt es sich vorzugsweise um
25 eine wäßrige Lösung, d. h. um eine Lösung mit dem hauptsächlichen Lösungsmittelbestandteil Wasser. In geringen Mengen können organische Lösungsmittel, vorzugsweise Alkohole, insbesondere Ethanol, vorhanden sein. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung in Form einer Lösung vorliegen, die einen vergleichsweise ge-
30 ringen Anteil an Wasser enthält, und dann unmittelbar vor Verwendung durch Zugabe von Wasser entsprechend verdünnt wird. Bei allen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen handelt es sich üblicherweise um

5 kolloidale Lösungen, bei denen die reaktiven monomeren oder oligomeren Vorstufen als Sol für die spätere Kondensationsreaktion zu den Polysiloxanen vorliegen. Sofern mit der Zusammensetzung farbige Beschichtungen erhalten werden sollen, können in der bereits beschriebenen Weise Farbstoffe/Pigmente eingemischt sein.

10 Die genannten Vorteile und weitere Vorteile der Erfindung zeigen sich in den jetzt folgenden Beispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Dabei können die einzelnen Merkmale für sich allein oder in Kombination miteinander verwirklicht sein.

Beispiele

15 Zur Beschichtung von Sanitärarmaturen werden jeweils zwei Grundkörper eines sogenannten Einhebelmischers (ohne Kopf- und Bedienteil) aus Messing bzw. aus dem Kunststoffmaterial ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) bereitgestellt. Auf diese Grundkörper wird in einer dem Fachmann bekannten Weise eine Nickelschicht durch chemisches
20 Vernickeln aufgebracht. Dazu können handelsübliche chemische Nickelösungen verwendet werden.

Die so erhaltenen nickelbeschichteten Grundkörper werden in zwei Gruppen aufgeteilt, wobei jede Gruppe aus einem nickelbeschichteten
25 ABS-Grundkörper und einem nickelbeschichteten Messinggrundkörper besteht. Die zwei Grundkörper der einen Gruppe werden direkt erfindungsgemäß beschichtet, während die zwei Grundkörper der zweiten Gruppe vor dieser Beschichtung mit einer Silberschicht versehen werden.

30

Zum Beschichten mit Silber werden die nickelbeschichteten Grundkörper der zweiten Gruppe mit einem kommerziell erhältlichen Silberelekt-

rolyten (Typ Arguna 621, Firma OMG, Deutschland) elektrolytisch beschichtet. Die Schichtdicke des Silbers beträgt 2 µm.

Die so erhaltene Silberoberfläche wird mit voll entsalztem Wasser und anschließend mit Ethanol abgespült. Dieses versilberte Substrat wird in eine 1 mmol ethanolische Lösung von 11-Mercapto-1-undecanol eingetaucht und 24 h lang in dieser Lösung belassen. Danach wird das so behandelte Substrat zunächst mit Ethanol und dann mit voll entsalztem Wasser abgespült und anschließend getrocknet.

10

Dann können sowohl die Grundkörper der ersten Gruppe (nickelbeschichtete Grundkörper) als auch die Grundkörper der zweiten Gruppe (silberbeschichtete Grundkörper) erfindungsgemäß weiterbeschichtet werden.

15

Zu diesem Zweck wird zunächst eine Organosilan-Mischung aus zwei Organosilanen im Verhältnis 1:1 bereitgestellt. Bei dem ersten Organosilan handelt es sich um eine 5 %ige wäßrige Lösung eines modifizierten Fluoralkylsilans (Produkt Dynasytan 8800, Degussa, Deutschland). Dieses Produkt wird als ethanolische Lösung erhalten und kann mit Wasser in entsprechender Weise verdünnt werden. Bei dem zweiten Organosilan handelt es sich um eine Lösung von 5 gr 1,2-Bis-triethoxysilylethan (BTSE, Merck, Deutschland) in 30 ml Ethanol.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Organosilan-Mischung) wird die Lösung von BTSE in Ethanol 1 h lang vorhydrolysiert. Dieses Vorhydrolysat wird in ca. 50 ml verdünnte Essigsäure (pH = 3,5) langsam unter Rühren zugetropft. Die so erhaltene Lösung wird noch 1 h lang gerührt und mit der 5 %igen Lösung des Dynasytan 8800
30 gemischt.

Die so erhaltene endgültige Zusammensetzung wird auf die metallischen Oberflächen der vier Grundkörper aufgesprüht und zwar bei einem

Sprühvordruck von 2 bar und einer minimalen Dosieröffnung der Sprühdüse (Querschnitt 0,7 mm) der Sprühpistole. Man läßt die so erhaltene Beschichtung antrocknen und unterzieht sie anschließend einer thermischen Nachbehandlung bei einer Temperatur von 70 °C. Diese Nachbehandlung wird über einen Zeitraum von 45 Minuten durchgeführt.

Bei allen vier Grundkörpern erhält man eine festhaftende geschlossene Polysiloxan-Beschichtung mit hervorragenden Eigenschaften. Das optische Erscheinungsbild der überbeschichteten metallischen Oberflächen (Nickel bzw. Silber) bleibt voll erhalten. Es entstehen leicht zu reinigende, kraftbeständige Oberflächen hoher Transparenz und geringer Reflektivität. Auch über längere Zeiträume ist eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit gegeben und im Falle der silberbeschichteten Grundkörper ein zuverlässiger Anlaufschutz.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere
5 von Sanitärgegenständen wie Sanitärarmaturen, mit mindestens teilweise metallischen Oberflächen, bei dem
 - gegebenenfalls mindestens ein Vorbehandlungsschritt zur Aktivierung der metallischen Oberflächen durchgeführt wird,
 - auf die metallischen Oberflächen im sogenannten Sol-Gel-
10 Verfahren mindestens ein Organosilan aufgebracht wird, und
 - die so erhaltene Beschichtung in eine Polysiloxan-Beschichtung überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
15 Überführung der Beschichtung in eine Polysiloxan-Beschichtung durch thermische Behandlung bei Temperaturen $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Polysiloxan-Beschichtung $< 5\text{ }\mu\text{m}$,
20 vorzugsweise $< 1\text{ }\mu\text{m}$, beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Organosilan-Mischung, vorzugsweise
25 eine aus zwei Organosilanen bestehende Mischung, auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Organosilan oder die Organosilan-
30 Mischung als kolloidale wäßrige Lösung, insbesondere mit einem Festkörperanteil von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Organosilan ein insbesondere modifiziertes Fluoralkylsilan, vorzugsweise in wäßriger Lösung, eingesetzt wird.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Silan um 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyl-triethoxysilan oder um 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-triethoxysilan handelt.
- 10
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Organosilan ein (Poly-)Alkoxysilylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan eingesetzt wird.
- 15
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Organosilan-Mischung aus einem modifizierten Fluoralkylsilan, vorzugsweise aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyl-triethoxysilan oder aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-triethoxysilan, und einem (Poly-)Alkoxysilylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan, eingesetzt wird.
- 20
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die metallischen Oberflächen auf einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise einem Kunststoffgrundkörper aus ABS, befinden.
- 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die metallischen Oberflächen auf einem Grundkörper aus Edelstahl, Aluminium, Zinkdruckguß oder vorzugsweise Messing befinden.
- 30
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den metallischen Oberflächen um

solche aus Nickel, Palladium-Nickel (PdNi), Nickel-Wolfram (NiW) oder Chrom handelt.

- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den metallischen Oberflächen um solche aus Kupfer oder aus einem Edelmetall, vorzugsweise aus Silber oder Gold, handelt.
- 10 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen des Organosilans ein sogenannter Primer auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Primer um ein langkettiges, ω -funktionalisiertes Mercaptan handelt.
- 20 16. Verfahren nach Anspruch 15, daß die Kette des Primers aus Methyl-Einheiten und/oder Ethylenglycol-Einheiten aufgebaut ist.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Primer um 11-Mercapto-1-Undecanol handelt.
- 25 18. Gegenstand, vorzugsweise Sanitärgegenstand wie Sanitärarmatur, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
- 30 19. Gegenstand, vorzugsweise Sanitärgegenstand wie Sanitärarmatur, insbesondere nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:

- 5
- einem Messinggrundkörper oder einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - mindestens einer sich auf dem Grundkörper befindenden Metallschicht, insbesondere aus Nickel, Palladium-Nickel (PdNi), Nickel-Wolfram (NiW) oder Chrom, und
 - einer sich auf der Metallschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

10 20. Gegenstand, vorzugsweise Sanitärgegenstand wie Sanitärarmatur, insbesondere nach Anspruch 18 oder Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:

- 15
- einem Messinggrundkörper oder einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - mindestens einer sich auf dem Grundkörper befindenden Metallschicht, insbesondere aus Kupfer, Nickel, Palladium-Nickel (PdNi), Nickel-Wolfram (NiW) oder Chrom,
 - einer sich auf der Metallschicht befindenden Schicht aus Silber oder Gold,
 - einer sich auf der Silber- oder Goldschicht befindenden Primer-Schicht, vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und
 - einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.
- 20

25 21. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:

- 30
- einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - einer sich auf dem Kunststoffgrundkörper befindenden Nickelschicht, und
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

22. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:
- einem Messinggrundkörper,
 - einer sich auf dem Messinggrundkörper befindenden Nickelschicht, und
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.
23. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:
- einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - einer sich auf dem Kunststoffgrundkörper befindenden Nickelschicht,
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Silberschicht,
 - einer sich auf der Silberschicht befindenden Primer-Schicht, vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und
 - einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.
24. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:
- einem Messinggrundkörper,
 - einer sich auf dem Messinggrundkörper befindenden Nickelschicht,
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Silberschicht,
 - einer sich auf der Silberschicht befindenden Primer-Schicht, vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und
 - einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

25. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysiloxan-Beschichtung eine Schichtdicke von $< 5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 1 \mu\text{m}$, aufweist.
- 5 26. Zusammensetzung zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere Sanitärgegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organosilan-Mischung aus mindestens einem insbesondere modifizierten Fluoralkylsilan, vorzugsweise aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyl-triethoxysilan oder aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-triethoxysilan, und einem (Poly-)Alkoxysilylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan handelt.
- 10
- 15
-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/12697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D4/00 A47K4/00 E03C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D A47K E03C C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 127 930 A (KALDEWEI) 29 August 2001 (2001-08-29) column 2, line 41 column 5, line 45 - line 54	1-14
X	DE 195 35 729 A (HÜLS) 27 March 1997 (1997-03-27) page 4, line 26 - line 27; example 1	1-14
X	EP 0 669 385 A (DOW CORNING) 30 August 1995 (1995-08-30) page 3, line 22; claims 1,6	1-6,8, 10-14
X	GB 2 362 846 A (BACO CONS. PROD.) 5 December 2001 (2001-12-05) claims 1,7	1-3,5-7, 10-14
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2004

Date of mailing of the international search report

03 SEP 2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J.C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12697

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 02 739 A (BAYER) 25 July 2002 (2002-07-25) claim 1	1-5,8, 10-14
X	WO 01/90267 A (DU PONT) 29 November 2001 (2001-11-29) claim 1	1-6, 10-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/12697

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-14

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/12697

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-14

method of coating objects, especially sanitary ware, having at least in part metal surfaces; 1. optionally activating the surfaces, 2. at least one organosilane being applied, and 3. the coating being converted into a polysiloxane coating.

2. Claims 15-17

method according to claim 1, long-chain omega-functionalized mercaptan primer.

3. Claims 18, 25

object that can be produced according to the method as per one of the preceding claims.

4. Claims 19, 21, 22

object; 1. brass or synthetic base body, 2. metal coating, in particular nickel Pd-Ni, Ni-W, Cr, 3. polysiloxane coating.

5. Claims 20, 23, 24

object; 1. brass or synthetic base body, 2. metal coating, in particular Cu, Ni, Pd-Ni, Ni-W, Cr, 3. silver or gold coating on the metal coating, 4. primer coating on the Ag or Au coating, 5. polysiloxane on the primer coating.

6. Claim 26

composition for coating objects, in particular sanitary ware, consisting of at least one fluoroalkylsilane and one polyalkoxy alkylsilane.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 03/12697

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1127930	A	29-08-2001	EP 1127930 A1	29-08-2001
			AT 253103 T	15-11-2003
			DE 50004241 D1	04-12-2003
			ES 2208165 T3	16-06-2004
			PT 1127930 T	31-03-2004
DE 19535729	A	27-03-1997	DE 19535729 A1	27-03-1997
EP 0669385	A	30-08-1995	US 5900459 A	04-05-1999
			DE 69510575 D1	12-08-1999
			DE 69510575 T2	30-03-2000
			EP 0669385 A1	30-08-1995
			JP 7258605 A	09-10-1995
			US 6107399 A	22-08-2000
GB 2362846	A	05-12-2001	AU 6250301 A	17-12-2001
			WO 0194477 A1	13-12-2001
DE 10102739	A	25-07-2002	DE 10102739 A1	25-07-2002
			CA 2435201 A1	01-08-2002
			WO 02059225 A1	01-08-2002
			EP 1363979 A1	26-11-2003
			US 2002099161 A1	25-07-2002
WO 0190267	A	29-11-2001	JP 2001329174 A	27-11-2001
			JP 2001335693 A	04-12-2001
			CA 2405277 A1	29-11-2001
			CN 1434843 T	06-08-2003
			EP 1285032 A2	26-02-2003
			JP 2003534439 T	18-11-2003
			WO 0190267 A2	29-11-2001
			US 2003212196 A1	13-11-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.